

灰重石の浮選分離に関する基礎的研究

著者	水庭 哲夫
号	672
発行年	1977
URL	http://hdl.handle.net/10097/9408

氏 名	みず	にわ	てつ	お
	水	庭	哲	夫
授 与 学 位	工	学	博	士
学位授与年月日	昭和 53 年 3 月 24 日			
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項			
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 資源工学専攻			
学 位 論 文 題 目	灰重石の浮選分離に関する基礎的研究			
指 導 教 官	東北大学教授 下飯坂潤三			
論 文 審 査 委 員	東北大学教授	下飯坂潤三	東北大学教授	早川 典久
	東北大学教授	臼井進之助	東北大学教授	玉井 康勝

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

灰重石は鉄マンガン重石とならんでタングステンの原料鉱物として非常に重要な鉱物であり，接触交代鉱床にスカルン鉱物とともに産する場合や，中ないし深熱水性鉱床に石英脈に伴なって産出する場合などがある。

従来，灰重石の選鉱は，灰重石の比重が 6 程度と一般の脈石鉱物に比べて大きいため，主に比重選鉱法によって行なわれてきているが，この鉱物の物理的性質として，へき開がよく発達しているため脆く，粉碎工程において微粉化され易いため，比較的粗粒の処理に適する比重選鉱法によっては回収率が高められないという問題がある。一方，微粉に効率的な浮選技術の著しい進歩と相まって微粉化された灰重石の浮選による回収が積極的に推し進められている。

一般に非硫化鉱物浮選で最も多く用いられている脂肪酸捕収剤によって灰重石は容易に浮遊す

るが、他の鉱物にもこれによって浮遊するものが多く、特に方解石、蛍石、リン灰石等のカルシウム塩鉱物との分離が困難であるといわれ、また珪酸塩鉱物にも高い浮遊性を示すものがある。浮選による灰重石の脈石鉱物からの分離方法については種々の研究がなされているが、捕収剤、特にオレイン酸またはオレイン酸塩の吸着機構等基礎的な面から鉱物間の分離まで系統的に考察している研究は見当らない。この原因の一つにはオレイン酸を主とする脂肪酸捕収剤の希薄溶液の分析が困難であることが考えられる。以上の観点から本論文はオレイン酸イオンの微量分析法を確立した上、灰重石およびそれに随伴することの多い2, 3の鉱物に対するオレイン酸イオンの吸着機構を明らかにし、灰重石とこれら鉱物の浮選分離について検討を加えたものである。

第2章 オレイン酸ナトリウムの分析法

オレイン酸あるいはオレイン酸ナトリウムの従来の定量分析法としては、トレーサー法、ナイルブルーによる比色法、COD法、塩化バリウム滴定法があるが、精度、操作の簡便さから判断するとナイルブルーによる比色法が吸着量測定には適当である。

ナイルブルー溶液の色調はpH10以下では青色を呈しているが、pH10以上になると次第に赤色に変化する。従来の方法はpH11におけるナイルブルー溶液の赤色がオレイン酸ナトリウムの存在により青色に変化することを利用したものであるが、吸光度が時間とともに変化し、しかも $5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 以下のオレイン酸ナトリウムを定量できないという欠点を持っているため、この方法の改善を検討した。その結果、pH8におけるナイルブルー溶液の青色がオレイン酸ナトリウムの濃度とともに薄くなることを利用し、波長594 nmにおける吸光度の測定によって $5 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ と従来の方法よりも1桁低い濃度のオレイン酸ナトリウムの定量が可能となることを見い出した。この場合、吸光度は数時間経過後でも変化しなかった。また、浮選に用いられる各種調節剤の共存によっても妨害されることなくオレイン酸ナトリウムの定量が可能であることを確認した。

第3章 灰重石の浮遊性

灰重石は一般に低品位で産出するため脈石と分離し、濃縮する必要がある。その方法としては浮遊選鉱法が最も有力である。したがって、これの界面電気化学的性質、捕収剤の吸着等基礎的な研究が重要であるが、これまではあまりなされていない。

本章においては、灰重石の浮選に用いられているオレイン酸ナトリウムの吸着機構について、吸着量、ジータ電位および赤外吸収スペクトルの測定ならびに浮選実験を行なって検討した。

浮選実験において、アルカリ性溶液中での灰重石の浮遊性はオレイン酸ナトリウムの添加量と

ともに増加するが、過剰に添加するとその浮遊性は失なわれること、オレイン酸ナトリウムの過剰添加により失なわれた灰重石の浮遊性は水洗を繰り返すことにより回復されることを見出し、吸着量測定によりオレイン酸イオンはその濃度が低いときは、灰重石表面のタングステン酸イオンとの交換反応によってオレイン酸カルシウムを生成するように吸着されるが、オレイン酸イオンの濃度が高くなると、その吸着量が単分子層厚さに達しないうちに交換反応によらない吸着も同時に起り始め、やがて二分子層厚さで飽和すること、および二分子層吸着量においてはタングステン酸イオン溶出量はオレイン酸イオンの単分子層吸着量に対応する溶出量に一致することを認め、これらの結果から、オレイン酸ナトリウムは低濃度のときは灰重石表面にオレイン酸カルシウムを生成するように単分子層吸着して表面を疎水性化し、粒子に浮遊性を与えるが、濃度が高くなると単分子層吸着が完結しないうちにこの反応によらない、親水基を溶液側に配向した二分子層目の物理的な吸着が起こりはじめ、次第に粒子の浮遊性を低下させ、単分子層吸着が完結すると同時に二分子層吸着も完結して粒子の浮遊性が全く失なわれるものと推察した。なお、交換反応による単分子層吸着のみが起きているオレイン酸ナトリウムの濃度範囲では灰重石のゼータ電位は変化せず、交換反応によらない二分子層吸着が起こりはじめる濃度以上でゼータ電位は急激に負に増加し、吸着機構とゼータ電位の変化の間に良好な対応性が認められた。

また、溶液の pH をアルカリ性領域から酸性領域に変化させると、灰重石に対するオレイン酸イオンの吸着量は pH 5 付近で一旦減少して、さらに pH が低く、非解離オレイン酸の優勢となる pH 領域になると吸着量が再び増加してくるが、この pH 領域では灰重石粒子は浮遊せず、このような非解離オレイン酸によると考えられる吸着は灰重石表面の疎水性化には寄与しないものと推察した。

なお、アルカリ性および酸性溶液中での吸着による表面生成物は赤外吸収スペクトルによって確認された。

第 4 章 灰重石と柘榴石との分離

灰重石は接触交代鉱床中に産することが多く、柘榴石、輝石等を主とするいわゆるスカルン鉱物との分離が問題となる。このため本章においてはスカルン鉱物の一つとして柘榴石に着目し、これと灰重石との浮選分離について検討した。

単独試料による浮選実験では、柘榴石は中性ないし弱アルカリ性溶液中では灰重石に比べて浮遊性が低く、多量のオレイン酸ナトリウムを添加しないかぎり高い浮遊性を示さず、灰重石の選択的浮遊による分離が容易に行なわれるものと期待されたが、混合試料に対する浮選実験において、オレイン酸ナトリウムの添加量および溶液の pH 調節だけでは良好な分離結果が得られないことを認め、かかる pH 領域では灰重石および柘榴石のゼータ電位がいずれも低いことから、こ

の原因は両鉱物間のヘテロ凝集によるものと推察した。そこで柎榴石などの珪酸塩鉱物のジータ電位を負に増加させ、これら懸濁液を効果的に分散させることが知られている水ガラスを調節剤として用いて浮選を行なった結果、アルカリ性溶液中で柎榴石を抑制し、灰重石の選択的な浮遊による良好な分離が行なわれることを認めた。水ガラスの添加により、柎榴石へのオレイン酸イオンの吸着量が灰重石へのそれよりも著しく減少することから、灰重石と柎榴石との浮選分離における水ガラスの効果は、柎榴石へのオレイン酸イオンの吸着量を選択的に低下させるとともに、両鉱物間のヘテロ凝集を妨げることにあるものと解釈した。

第 5 章 灰重石と方解石、螢石との分離

灰重石は方解石や螢石等のカルシウム塩鉱物と共生することが多く、これらはいずれも水にわずかに溶け、脂肪酸またはそのアルカリ塩を捕収剤とした場合、アルカリ性において容易に浮選するという共通した性質がある。このためこれらの鉱物相互の浮選分離は困難となっていて古くから多くの研究がなされている。

これらの鉱物の捕収剤として用いられている脂肪酸類は化学反応性が強く、添加された捕収剤の少なくとも一部が化学吸着することは一般に認められていることであるが、その吸着機構についてはいくつかの考え方があって必ずしも一致した見解が出されていない。

本章では吸着量、赤外吸収スペクトルの測定によって、方解石、螢石に対するオレイン酸イオンの吸着機構を調べたうえ、これら鉱物の浮選分離に一般に調節剤として使用されている水ガラスを用い、灰重石と方解石、螢石との浮選分離について検討を加えた。

方解石に対するオレイン酸イオンの吸着は数十分子層に至ってもなお飽和せず、この吸着反応はすべて方解石表面の炭酸イオンとの交換反応によりオレイン酸カルシウムを形成させることによっておこり、一方、螢石に対するそれは二分子層厚さで飽和するが、単分子層吸着はフッ素イオンとの交換反応によらない特異吸着であって、それぞれ灰重石に対するそれと異なった機構で行なわれることを明らかにした。このことは赤外吸収スペクトルの測定結果からも確認された。

このようにオレイン酸ナトリウムの吸着機構が異なるにもかかわらず、方解石、螢石のオレイン酸ナトリウムによる浮遊性は灰重石とよく類似しており、浮選分離は一方の鉱物に対する抑制剤なしでは期待できないため、抑制剤として水ガラスを添加して浮選分離を検討した。その結果、方解石、螢石の浮遊性は水ガラスの添加により灰重石のそれよりも強く抑制され、水ガラスの適当量の添加により良好な浮選分離が行なわれること、特に灰重石－螢石の浮選分離において種々の珪曹比の水ガラスのうち、珪曹比 1 のものが最も選択的に螢石を抑制することを認め、これら

の浮選分離における水ガラスの効果は方解石，螢石に対するオレイン酸ナトリウムの吸着量を灰重石に対するそれよりも強く減少させることによるものと推察した。

第 6 章 結 論

本章においては第 2 章より第 5 章における研究結果を総括した。

審 査 結 果 の 要 旨

灰重石の浮選分離においては、一般に捕収剤としてオレイン酸あるいはそのナトリウム塩が用いられているが、灰重石と共生する方解石、蛍石などのカルシウム塩鉱物あるいは柘榴石などの珪酸塩鉱物との分離が困難となる場合が多い。しかし、かかる鉱物の浮選機構に関する研究はオレイン酸の適切な微量分析法がないためにはとんど行われていない。本論文はオレイン酸の微量分析法を検討し、これを利用してオレイン酸による灰重石とこれら鉱物との浮選分離について検討したもので、全文6章よりなっている。

第1章は緒論である。

第2章では従来のナイルブルーを用いるオレイン酸の比色分析法の改善を試み、測定値の再現性を高めるとともにオレイン酸の定量限界を1桁下げることが可能にした上、浮選に用いられる各種調節剤の共存の影響を検討している。これらの結果は次章以下のオレイン酸イオンの吸着量測定の基盤を与えている。

第3章ではアルカリ性溶液中でオレイン酸イオンが灰重石粒子表面でタングステン酸イオンとの交換により、オレイン酸カルシウムを形成するように単分子層吸着して粒子に浮遊性を与えるが、オレイン酸の濃度を増すと、単分子層吸着が完結しないうちに交換反応によらない、親水基を溶液側に配向した2分子層吸着がおこり始め、粒子の浮遊性を低下させることを明らかにしている。

第4章は灰重石と柘榴石の浮選分離を検討したもので、オレイン酸イオンによる柘榴石の浮遊性は単独試料の場合には低いにも拘らず、混合試料では灰重石の選択的浮遊が行われず、両者の分離性は珪酸ナトリウムの添加により、柘榴石へのオレイン酸イオンの吸着量を選択的に低下させるとともに、異種凝集を妨げることによって改善されることを示している。

第5章では方解石へのオレイン酸イオンの吸着は炭酸イオンとの交換によりオレイン酸カルシウムの多分子層を形成させるものであり、蛍石へのそれは2分子層吸着で飽和するが、単分子層吸着は陰イオンとの交換によらない特異吸着であって、それぞれ灰重石へのそれと異なった機構で行われることを示している。また調節剤として珪酸ナトリウムを使用すると、方解石、蛍石へのオレイン酸イオンの吸着量を灰重石へのそれより強く減少させて灰重石の選択的浮遊による分離が行われることを見だしている。

第6章は結論である。

以上要するに、本論文は微量オレイン酸の分析法を確立し、灰重石とそれに随伴することの多い2, 3の鉱物との浮選分離について捕収剤吸着の面から検討を加え、新しい知見を得たもので、鉱物処理工学上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。